

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-506252

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成6年(1994)7月14日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I
C 0 8 L 101/00	L T B	7242-4 J	
B 0 1 J 20/26	B	7202-4 G	
C 0 8 F 2/32	M C C	7442-4 J	
216/06	M K V	6904-4 J	
220/06	M L P	7242-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-509436	(71) 出願人	ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー アメリカ合衆国ミシガン州48640, ミドランド, アボット・ロード, ダウ・センター 2030
(86) (22) 出願日	平成4年(1992)3月18日	(72) 発明者	スタンレイ, フレデリック・ダブリュー アメリカ合衆国ミシガン州48642, ミドランド, イースト・メドウブルック・ドライブ 305
(85) 翻訳文提出日	平成5年(1993)9月20日	(72) 発明者	ランフェレ, ジャック・シー アメリカ合衆国ミシガン州48640, ミドランド, アボット・ロード 2610, アパート メント エフ10
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 2 / 0 2 2 7 3	(74) 代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外6名) 最終頁に続く
(87) 国際公開番号	W O 9 2 / 1 6 5 6 5		
(87) 国際公開日	平成4年(1992)10月1日		
(31) 優先権主張番号	6 7 1, 6 1 6		
(32) 優先日	1991年3月19日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
(81) 指定国	A U, B R, C A, J P, K R, N O		

(54) 【発明の名称】 吸収速度の速い高度に有効な表面積を有するしわのある吸収剤粒子

(57) 【要約】

本発明は、大きな粒子サイズ、耐摩耗性、連続してはいるがしわのある、且つ表面積が大きい、好ましくは架橋されたアクリル酸の又はアクリレートの水溶性流体吸収ポリマーに関するものである。前記吸収剤は、球状吸収剤に比べてすぐれた吸収速度を有する。更に、本発明は、少なくとも部分的に油相可溶性の開始剤を用いる懸濁重合を含む、前記ポリマーを調製する方法に関するものである。更に又、本発明は、前記ポリマーを含む吸収構造、及び該吸収構造における前記ポリマーの利用に関するものである。



特許請求の範囲

1. 各粒子が大きな表面積を有し、且つ該各粒子表面が實質的に連続してはいるが、折り目、うね、隙間、及び隙を含む複数のしわを含んでいる独立ポリマー粒子を含む、水性流体に対して速い吸収速度を有する流体吸収ポリマー。
2. 該ポリマー粒子が膨潤可能であり、その結果、該ポリマー粒子と接触する流体が、該流体を吸収するための該粒子表面積の實質的部分に対して効果的に暴露される請求項1記載のポリマー。
3. 該ポリマーが、水溶性エチレン系不飽和モノマー混合物の又はそれらの塩の重合生成物である請求項1又は2記載のポリマー。
4. 該エチレン系不飽和モノマー混合物が、アミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、ビニルアミン、又はそれらの塩あるいはそれらの混合物を含む請求項3記載のポリマー。
5. 該エチレン系不飽和モノマー混合物が、アクリル酸又はそれらの塩を10 - 50重量%含む請求項3記載のポリマー。
6. 該ポリマーが、ポリアクリル酸の架橋ポリマー、ポリアクリル酸ナトリウムの架橋ポリマー、又は該混合物のモノマーと共重合可能な二つ又はそれ以上のエチレン基を有する架橋モノマーと架橋されたそれらのコポリマーの架橋ポリマーである請求項1 - 5のいずれかに記載のポリマー。
7. 該架橋モノマーが、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、メチレンビスアクリルアミド、又はそれらの混合物である請求項6記載のポリマー。
8. 該モノマー混合物が、該モノマー混合物の少なくとも一つの他の成分とグラフト重合することができるモノマーを含む請求項1 - 7のいずれかに記載のポリマー。
9. 該グラフト重合可能なモノマーが、ポリビニルアルコールである請求項6記載のポリマー。
10. 該粒子が、75 μ m を超える平均直径を有する請求項1 - 9のいずれか

21. 該酸化成分が、1-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、又は2,5-ジヒドロペルオキシ-2,5-ジメチルヘキサンであり、該還元成分が二酸化硫黄である請求項14 - 20のいずれかに記載の方法。
22. 生物学的流体を吸収するための製品において請求項1 - 13のいずれかに記載の流体吸収ポリマーを用いること。
23. 該製品が使い捨ておむつである請求項22記載の利用。
24. (a) 親水性繊維材料；及び
(b) 請求項1 - 11記載のいずれかのポリマーを含む吸収製品。
25. 該吸収製品が、更に、流体不透過性最下層と流体透過性最上層とを含み、且つ該吸収製品が、該最下層と該最上層との間で保持されている；
更に、該吸収製品が、該親水性繊維材料を20 - 98重量%、及び該ポリマーの任意のものを2 - 80重量%含むことを特徴とする請求項24記載の吸収製品。

に記載のポリマー。

11. 65秒未満の吸収の高速度を有する請求項1 - 10のいずれかに記載のポリマー。
12. 増粘剤を更に含む請求項1 - 11のいずれかに記載のポリマー。
13. 該増粘剤がポリオールである請求項12記載のポリマー。
14. 以下の工程：即ち、
分散助剤を含む連続不活性有機液相中に、水溶性モノマー混合物を攪拌しながら懸濁させて、該連続相中に該モノマー混合物の液滴をつくる工程；
該懸濁液中に、レドックス開始剤ペアの酸化成分を加える工程、該酸化成分は該有機液相中において少なくとも部分的に可溶性である；及び
重合条件下、一定の速度で、該レドックスペアのうちの還元成分を該有機相中に添加して、請求項1 - 13のいずれかに記載のポリマーをつくる工程を含む請求項1 - 6のいずれかに記載の流体吸収ポリマーを製造する方法。
15. 該モノマー液滴の直径が、少なくとも75 μ m である請求項14記載の方法。
16. 該分散助剤が、モノマーの重量を基準として、0.5重量%の量のセルロースエーテルである請求項14又は15記載の方法。
17. 該分散助剤が、2 - 6のHLB値を有する非イオン性界面活性組成物である請求項14 - 16のいずれかに記載の方法。
18. 該分散助剤が、疎水性シリカと、重量比がラウリルメタクリレート99重量部及びアクリル酸1重量部であるラウリルメタクリレート・アクリル酸コポリマーとの混合物である請求項14 - 17のいずれかに記載の方法。
19. 該モノマー混合物がアクリル酸及びそれらを架橋させるための架橋剤を含み、且つ該混合物が塩基性材料によって少なくとも部分的に中和される請求項14 - 18のいずれかに記載の方法。
20. 該架橋剤が、メチレンビスアクリルアミド、ジエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、又はそれらの混合物である請求項19記載の方法。

明細書

吸収速度の速い高度に有効な表面積を有するしわのある吸収剤粒子

本発明は、例えば水性流体と接触したときに、それ自体の重量に匹敵する水性流体を吸収することができる、水不溶性の、一般的にゲル生成のポリマー材料から形成された吸収剤に関するものである。更に詳しくは、本発明は、速い吸収速度で、前記流体の實質的な体積を吸収するポリマー材料、該材料をつくる方法、吸収製品における利用、及び前記ポリマー材料を組込んでいる吸収製品に関するものである。

多くの水不溶性ゲル生成ポリマーは、水性流体を吸収し結合させるか又は固定する能力を有しているので、吸収剤として、その有用性は知られている。これらのポリマー材料は、様々な脱水用途及び流体固定用途で、例えば農業/園芸分野、オイルの脱水などの用途で、商業的に用いられている。近年、水性流体を吸収するための大容量を有する吸収ポリマーが開発され、生物学的な水性流体を吸収するための個人用医療用品において用いられている。例えばおむつのような一般的な個人用医療用品においては、水性流体吸収ポリマーは、粉末形態で用いられており、しばしば、初期の吸収を助け且つ流体による負荷を分散させるセルロース繊維と混合される。前記用品において重要なポリマー材料は、水溶性エチレン系不飽和モノマーから誘導されるポリマーを含む種々のポリマー、あるいは又、不飽和モノマーが多糖（例えば澱粉又はセルロース）上に又は他のポリマーの主鎖上にグラフト重合されている種々のグラフトポリマーに基づいている。

好ましい吸収材料は、エチレン系不飽和カルボン酸と多官能橋架橋モノマーとの共重合によって形成された水不溶性ゲルから誘導される。酸性モノマー又は酸性ポリマーは、水酸化アルカリ金属によって實質的に中和させ、次に乾燥させて、個人用医療用品で用いる前に、微粉砕して粉末にする。好ましいポリマーゲルは、アクリル酸/アクリル酸ナトリウム及び種々の架橋剤の任意のものによるコポリマーである。

個人用医療品においてすぐれた性能を提供する望ましいポリマー特性を達成することは、研究意欲をかき立てる目標であった。該製品は、使用者のために機能しなければならぬが、又、経済的且つ安全に製造することができなければならない。顧客／使用者のレベルにおいては、例えばおむつでは、最も望ましくは、繰り返し洗われる段階にさらされても実質的に乾燥を保っていなければならない。従って、水性流体吸収ポリマーの重要な望ましい特性は、少なくともおむつにおいて用いる場合には、大きな流体容量、例えば 10 g/g を超える遠心容量 (centrifuge capacity) を有しているということである。更に、水性流体吸収ポリマーの最も望ましい特性は、用いられている装置から流体の漏れも無く、吸収中に、流体を吸収して保持するのに十分に速い吸収速度を有しているということである。水性吸収剤の他の望ましい特性の全てを維持したままで、十分に速い吸収速度を達成することは、これまでの研究者には不可能であった。

流体吸収速度は粒子の表面積によって実質的に決定される、ということは従来技術において良く知られている事柄である。故に、水性流体吸収剤の個微粒子は、速い吸収速度で液体を吸収すると考えられる。しかしながら、流体が最初に接触する前記微粉の高分子物質表面にある各粒子は、速やかに膨潤し、共に付着して、表面から更に離れている高分子物質上にある吸収剤粒子に接近するので、流体が「ゲルブロック」され、それによって吸収速度が急激に遅くなる。塊又は「フィッシュアイ」がしばしば生成して、吸収材料の全体の性能が不満足なものとなってしまふ。

微細材料に関する更なる障害としては、微粉であることによって、製造するときに及び完成品へと成形するときに、ダスティング (dusting) の問題が生じる、ということが挙げられる。微粉又は粉塵は、労働者に対する工学的な衛生学的危険を生起させる原因、並びに極めて困難な材料処理の問題を生起させる原因となることがある。製品レベルにおいては、コストを増加させ且つ望ましいレベルで機能する製品の能力を制限することがある合成汚染構造を生じさせずに、製品又は装置に微粒子材料を固定するのは難しい。

多くの労働者は、有用な吸収性を有する幾分大きな粒子をつくることによって、

ポリマー粒子表面の特性を変化させることによって、又は微粒子を共に付着させることによって、ダスティングの無い及び／又は吸収速度の速い製品を製造することを試みた。望ましい製品最終用途品質と製造限界とを釣り合わせることは、これまでは、一つ又はそれ以上の望ましくない特性を受け入れることを意味していた。

Yamasaki らは、米国特許第 4, 446, 261 号において、ダスティングを回避し、又従来技術に比べて容量及び吸収速度が向上したと言われているより大きなサイズの粒子を製造することについて記載している。該方法では、水溶性レドックス開始剤システムを含み、且つダスティングを引き起こさないサイズの球状粒子を得るための保護コロイドとして塩溶性のセルロースエステル又はセルロースエーテルを用いる懸濁重合法によって、樹脂粒子を製造している。しかしながら、ビーズは従来の公知の懸濁法を超える速い吸収速度を有すると記載されているが、塩水 5 ml を吸収するのにポリマー 0.5 g で 4 分間を超えるような吸収速度である、と報告されている。

多くの研究者が、吸水樹脂の吸収速度を向上させようとした。Hakamula らは、米国特許第 4, 683, 274 号において、保護コロイド剤として環糊脂肪族エステルを用いる逆乳化重合によって製造された α 、 β -不飽和カルボン酸に基づくポリマーの吸収速度を向上させることについて提案している。0.9%塩化ナトリウム水溶液 30 ml を吸収するのに樹脂 1 g が必要とする時間が 15 分から 1 分へと短縮されて、吸水速度が向上した、ことが記載されている。前記の向上は、実質的なものではあるが、多くの個人用医療用品用途にとってはまだ不十分である。

英国特許第 2 119 384 A 号には、カルボキシル基を有する特定の吸水樹脂から成る表面層を多価アルコールで架橋すると、微粉及びゲルブロッキングが最小化される、ことが記載されている。しかしながら、報告されている向上は重要な事柄ではあるが、それでもやはり、吸収速度は更にもっと速くなることが望ましい。

微粉技術において生起する凝集において、十分な吸収性を維持するには、一般

的に、架橋時における良く知られている制限と同様に、微粒子どうしの相互の付着又は結合の程度を制限することが必要である。そうしないと、融合粒子 (fused particle) が形成されて、製品中においてゲルブロックが引き起こされることがある。粒子どうしの結合を制限すると、一般的に、完成品へ組込んでいる間に容易に摩耗して、ダスティング問題を再現する傾向を有する凝集物が生じてしまふ。摩耗は、完成品においても起こり、その結果として生じた微粉によって、繊維母材中の溝及び間隙が満たされて、製品における流体の分配が妨げられる。

望ましい吸収ポリマー粒子、特に個人用医療用品用途で用いるための該粒子は、従来技術とは対照的に、十分な容量と速度が達成されているとしても、離散した、サイズの大きな粒子状態を維持している、ということは、凝集物をつくるのが難しいという事実から考えて明らかであると思われる。上記したように、大粒子サイズの吸収剤がつけられて来たが、従来、それらは十分な吸収速度を有していなかった。従って、高度の吸収能力を有し、且つゲルブロックも引き起こさず、吸収速度も速い [即ち 1 分以下の渦速度 (vortex rate)] 離散した非凝集粒子である吸収ポリマーを提供することは今なお望ましいことである。

本発明は、粒子それぞれが大きな表面積を有し、且つ該粒子表面が実質的に連続してはいるが、折り目、うね、隙間、及び溝を含む複数のしわを含んでいる独立ポリマー粒子を含む、水性流体に対して速い吸収速度を有する流体吸収剤である。該ポリマーは膨潤可能であり、その結果、該粒子と接触する流体は、該流体を吸収するための該粒子表面積の実質部分に対して効果的に暴露される。折り目、うね、隙間、及び溝を含む本発明のしわは、図 1 - 4 において更にその特性が示されている。得られた製品は、以下で説明する「漏試験」によって測定した場合に、1 分未満の、好ましくは 20 秒未満の吸収速度を有する。流体吸収ポリマー粒子の粒子サイズは、実質的には 75 μ m を超える直径、好ましくは 100 μ m を超える直径を有する。

又、本発明は、以下の工程：即ち、

沈殿防止剤を含む連続不活性有機液相中に、水溶性モノマー混合物を攪拌しながら懸濁させて、該連続相中に該モノマー混合物の液層をつくる工程；

該懸濁液中にレドックス開始剤ペアの酸化成分を加える工程、該酸化成分は該有機液相中において少なくとも部分的に可溶性である；及び

重合条件下、一定の速度で、該レドックスペアのうちの還元成分を該有機相中に添加して、しわのある表面を有する該ポリマー粒子をつくる工程を含む、本発明の水性流体高速吸収剤を製造する方法も含む。

又、本発明は、生物学的流体を吸収するための製品における、本発明流体吸収ポリマーの利用も含む。又更に、本発明は、該製品が使い捨ておむつである場合の利用も含む。

更に又、本発明は、親水性繊維材料と本発明ポリマーの任意のものを含む吸収製品も含む。吸収製品は、好ましくは、更に、流体不透過性最下層と流体透過性最上層とを含み、該吸収製品は、該最下層と該最上層との間で保持されている；該吸収製品は、更に該親水性繊維材料を 20 - 98 重量%、及び該本発明ポリマーの任意のものを 2 - 80 重量%含む、ことを特徴としている。

本発明の吸収ポリマーは、例えば使い捨ておむつのような生物学的流体を吸収するための個人用医療用品をつくる場合に特に有用である。

図 1 (a) は、初期モノマー混合物中においてアクリル酸濃度が 2.4% である場合の本発明ポリマー粒子を示している倍率 50 倍の顕微鏡写真である。

図 1 (b) は、倍率 50 倍で見た図 1 (a) 粒子の横断面を示している顕微鏡写真である。

図 2 (a) は、初期モノマー混合物中においてアクリル酸濃度が 2.6% である場合の本発明ポリマー粒子を示している倍率 50 倍の顕微鏡写真である。

図 2 (b) は、倍率 50 倍で見た図 2 (a) 粒子の横断面を示している顕微鏡写真である。

図 3 (a) は、重合混合物中においてアクリル酸濃度が 2.9% である場合の本発明ポリマー粒子を示している倍率 50 倍の顕微鏡写真である。

図 3 (b) は、倍率 50 倍で見た図 3 (a) 粒子の横断面を示している顕微鏡写真である。

図 4 (a) は、初期モノマー濃度がアクリル酸 3.3% である場合の本発明ポリ

マー粒子を示している倍率50倍の顕微鏡写真である。

図4(b)は、倍率50倍で見た図4(a)粒子の横断面を示している顕微鏡写真である。

図5は、従来技術を代表する比較実施例Aのポリマー粒子を示している倍率50倍の顕微鏡写真である。

本発明の重要な要素は、従来の球状吸収材料と比較して、連続してはいるがしわのある表面と、水性流体に対して極めて速い吸収速度とを有することを特徴とする大表面積水性吸収ポリマー粒子である。図参照。図1-4は、以下に掲げる実施例で更に詳細に説明するアクリル酸に基づく架橋ポリマーである本発明ポリマー粒子に関する倍率50倍における顕微鏡写真である。各ポリマー粒子については、ユニークさと、水性流体を吸収するのに有効な極めて大きな樹脂表面積とを暗示する横断面も示してある。本明細書において、「実質的に連続してはいるが、折目、うね、隙間、及び溝を含む複数のしわを含んでいる粒子表面」という表現は、図1-4に示されている表面構造を意味するように規定されている。

本発明のポリマー粒子は、大きな表面積を有する。好ましい表面積は、0.3 - 0.5 m^2/g である。特に好ましい表面積は、0.3 m^2/g である。

本発明の大表面積ポリマーは、本発明の懸濁重合法によってつくられる。表面積が大きく且つ吸収速度が速いポリマーをつくるための本発明方法の重要な特徴は、少なくとも部分的に油相中に溶解することができる開始剤によって、連続油相中に懸濁された不連続相モノマー液滴の重合を、連続油相中において開始させる、という点にある。前記特徴は、液相に可溶性の開始剤を一般的に用いる従来の懸濁重合とは著しく異なっている。

一般的に、モノマー液滴は、十分なしわが生じるように最小サイズでなければならない。モノマー液滴は、重合開始時に、直径が75 μm を超えていることが好ましい。更に好ましくは、モノマー液滴は、直径が75 μm - 1000 μm であり、最も好ましくは150 μm - 1000 μm であり、最も好ましくは、重合開始時における平均直径が400 μm である。

図で変化させている)に示されているように、しわの程度に対して十分な効果を示す。アクリル酸/アクリル酸ナトリウムシステムに関しては、有用な、少なくとも経済的観点から有用なしわを得るためには、初期モノマー混合物(中和前)におけるアクリル酸の濃度は少なくとも10%であることが必要である。初期モノマー混合物は、好ましくはアクリル酸を10 - 50%、更に好ましくは24 - 35%含む。

カルボン酸モノマーを用いる場合、本発明の懸濁重合では、一般的に、重合前にモノマーを少なくとも部分的に中和させなければならない。酸性モノマーは、好ましくはその75 - 95重量%を、更に好ましくはその80 - 90重量%を中和させる。中和は、一般的に、当量において公知のように、本発明ポリマーの調製方法の初期工程として、任意の架橋剤を含むモノマーを、任意の適当な塩基、例えば水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムのような水酸化アルカリ、あるいは例えば炭酸又は重炭酸ナトリウム又は炭酸又は重炭酸カリウムのような炭酸アルカリ又は重炭酸アルカリと、単独に混合することによって、行う。中和は、温度40℃未満、好ましくは35℃未満で行うと都合が良い。

モノマー混合物は、一般的に、該モノマー混合物の水溶性モノマーと共重合可能な二つ又はそれ以上のエチレン系を有する有機化合物を含む一つ又はそれ以上の架橋用モノマーを含む。架橋用モノマーの例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、及びペンタエリトリールのジアクリレート又はジメタクリレート;トリメチロールプロパンのトリアクリレート又はトリメタクリレート、あるいは又ペンタエリトリールのテトラメタクリレート、N, N'-メチレンビス-アクリルアミド; N, N'-メチレンビス-メタクリルアミド; 及びトリアリルイソシアレートが挙げられる。好ましい架橋剤としては、メチレンビス-アクリルアミド、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、及びテトラエチレングリコールジアクリレートが挙げられる。架橋用

本発明の吸水組成物は、種々のポリマー又はコポリマーからつくることができる。基本的には、架橋して実質的に水不溶性のゲル又は粒子を形成する任意の水溶性エチレン系不飽和モノマー又はそれらの混合物が、適当である。架橋構造は、当量において知られているように、水溶性モノマーと、分子単位中に少なくとも二つの重合可能な二重結合を有する架橋用モノマーとを共重合させることによって、得ることができる。生成するポリマー粒子又はコポリマー粒子に対してしわのある表面が付与される限りにおいては、グラフトを含むモノマー混合物、並びに付加重合システムを用いることができる。

水溶性モノマーの例としては、エチレン系不飽和アミド、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、及びフマルアミド、並びにそれらのN-置換誘導体が挙げられる。好ましくは、エチレン系不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、及びクロトン酸、及びそれらの塩である。適当なポリカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸がある。好ましいエチレン系不飽和カルボン酸エステルとしては、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、及びアクリル酸及びメタクリル酸と置換ポリエチレンとのエステルがある。例えばビニルピリジン及びビニルモルホリンのようなビニルアミン、及びジアリルアミンも又有用である。他の適当なモノマーは、米国特許第4,708,997号において考察されているように、当業者には良く知られている。

エチレン系不飽和モノマーは、以下で述べるが、部分的に中和されることがある。そのような場合には、モノマー混合物は、モノマー混合物の付加モノマーの一つ又はそれ以上の他のモノマー上にグラフト重合させる成分を含むこともできる。例えば、澱粉及びセルロースのような多糖は、グラフト重合可能な成分である。特に適当なのは、グラフト重合可能なポリビニルアルコールである。

本発明のしわ粒子をつくるために用いられるモノマー混合物におけるモノマー濃度は、達成されるしわの程度を決定する重要な因子である。もちろん、モノマー濃度の効果は、個々のシステムに左右される。好ましいアクリル酸/アクリル酸ナトリウムシステムにおいて、初期モノマー混合物におけるアクリル酸モノマーの濃度を変化させると、図1-4(モノマー濃度を24 - 33重量%の範

モノマーは、水溶性ポリマーを架橋させるのに有効な量で、水溶性モノマーの分散液中に存在している。一般的に、架橋用モノマーは、用いられる水溶性モノマー100重量部を基準として、0.0001 - 5重量部の量で用いられる。

本発明の懸濁重合法では、モノマー混合物は、モノマー及び得られた生成物と反応しない有機材料を含む不活性な有機相又は油相中に懸濁させる。懸濁液の水不混和性油相は、一般的に、少なくとも一つの不活性な疎水性液体、例えば液体炭化水素又は置換液体炭化水素を含む。好ましい有機液体は、例えばペルクロエチレン、塩化メチレンのようなハロゲン化炭化水素、及び例えばベンゼン、キシレン、トルエン、鉱油、液体パラフィン(例えば、ケロセン)、及びナフサのような、一分子当たり4 - 15個の炭素原子を有し、且つ芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、及びそれらの混合物を含む液体炭化水素である。好ましい市販されている脂肪族炭化水素は、エクソンから販売されている ISOPAR (登録商標) M 炭素ケロセンである。

不活性な有機相又は油相は、懸濁重合のために油相中に懸濁される水可溶性モノマー液滴を維持するための分散剤を含む。これらの分散剤としては、例えば疎水性脂肪酸エステル及び/又はポリグリセロール脂肪酸エステルのような界面活性材料が挙げられ、更に又、2 - 6の HLB 値を有する非イオン性界面活性剤も挙げられる。分散剤として有用なポリマー材料としては、種々のセルロースエーテル、例えばエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシエチルセルロース、及びそれらを組合せたものが挙げられる。前記セルロースエーテルは、モノマーの量を基準として、好ましくは0.1 - 2重量%、更に好ましくは0.5重量%の濃度で用いる。他の有用な材料としては、カチオン界面活性剤で処理されたベントナイトクレイのような疎水性クレイが挙げられる。好ましい分散剤は、疎水性ヒュームドシリカ[例えば、Degussa, Inc. によって製造されている AEROSIL (商標) R-972 ヒュームドシリカ]と、ラウリルメタクリレートとアクリル酸のコポリマーとの混合物である。好ましいコポリマーにおいては、コポリマーにおけるラウリルメタクリレート対アクリル酸のモル比は、99:1 - 1:1であ

る。

上記のように、本発明の重要な要素は、図1 - 4に示されているように、ポリマー粒子のしわと、その他の表面特性及び内部特性である。前記しわは、粒子表面近傍におけるモノマー液層の架構によるものである。しわ及びすぐれた表面特性を本発明粒子へ導入するということは、少なくとも部分的に油相可溶性である開始剤システムを用いることが求められる本発明方法及び少なくとも関係のある事柄である、と考えられる。好ましくは、少なくとも部分的に油相に溶解可能な材料を還元成分として含むレドックスシステムを用いる。「有機液相中に部分的に溶解可能」ということは、図1 - 4のいずれかに示されているようなポリマー粒子を与えることができる程、油相中において十分な溶解性を有している、ということの意味している。還元剤は、油相における還元剤濃度が、好ましくは10 - 2500 ppm になるように、少なくとも100 ppm になるように分配する。

適当な酸化成分としては、例えば、ヒープテルヒドロペルオキシド (t-BHP) ; 2,5-ジヒドロペルオキシ-2,5-ジメチルヘキサノール; 及びクメンヒドロペルオキシドがある。レドックスシステムの好ましい還元成分は、二酸化炭素ガスである。例えば DuPont から市販されている VAZO (商標) 84 アゾビスイソブチロニトリル、及び過酸化ベンゾイルのような十分な油相溶解性を有する熱開始剤も適当である。

本発明方法では、一般的に攪拌しながら、不活性油相中にモノマー混合物を懸濁させて、モノマー混合物液層をつくる。モノマー液層は、粒子に付与されるしわ特性が有用なものとなるように、例えば個人用医療用品で用いた場合に吸収速度を増大させることができるように、十分に大きくなければならない。当業において知られているように、攪拌密度及び攪拌剪断応力を変化させることによって、モノマー液層のサイズを調節することができる。一般的に 75 μ m を超える程度の液層サイズが好ましい。適当な液層サイズを保つためには、攪拌速度を制限する必要があり、一般的には、ブレードのデザイン及びその他の装置制限に従って、従来技術で用いられている攪拌器速度に比べて遅くなければならない。

よって、圧力 0.29 psi (2キロボスカ) に抗して膨潤するポリマーの能力を測定する。該圧力は、使い捨ての幼児用おむつにおいて、ポリマーが、それに抗して膨潤しなければならない圧力をシミュレートしたものである。試験手順においては、試験するポリマー 0.160 g を、100メッシュ (149 μ m) スクリーン上に Whatman GF-A フィルターペーパーを含むシリンダー中に配置する。隙間板めカバーをポリマーの上に配置し、そのカバーの上に 100 g の重りを乗せる。静水頭部圧力が存在しないように塩水浴めのレベルを維持する装置を用いて、ポリマーを、0.9% NaCl 溶液に暴露する。30秒、5分、及び60分において、吸収された液体の量を測定する。5分 SCUP 値は、ポリマー1 g 当たり塩水 10 g を超えていることが好ましく、更に好ましくはポリマー1 g 当たり塩水 13 g を超えていて、より更に好ましくは 15 g を超えていて、最も好ましくはポリマー1 g 当たり塩水 20 g を超えている。

本発明製品の遠心容量は、以下の手順で測定する。乾燥ポリマーの微粉砕試料を30メッシュ (500 μ m) スクリーンでふるい分けし、50メッシュ (300 μ m) スクリーンで保持する。この材料の 0.2 g 部分を、ティーバックのように造形された幅 64 mm 長さ 57 mm の不織布バッグの中に均等に入れる。試験材料を含むバッグを、0.9%塩化ナトリウム塩水溶液中に30分間浸漬してから、該バッグを該溶液から取り出し、次に1500回転/分で3分間遠心してから、遠心機より取り出して、重量を計る。遠心容量は、 $[(W_2 - B_1) - (W_3 - W_1)] / (W_2 - W_1)$ (式中、 W_1 は空の乾燥ティーバックの重量、 W_2 は試料を含む空の乾燥ティーバックの重量、 W_3 は遠心遠心分離された試料とティーバックとの重量であり、及び B_1 は遠心遠心分離されたティーバックの平均重量である) を用いて算出する。遠心容量は、ポリマー1 g 当たり塩水 10 g を超えていることが好ましく、又ポリマー1 g 当たり塩水 15 g を超えていることが更に好ましく、ポリマー1 g 当たり塩水 20 g を超えていることがより更に好ましく、ポリマー1 g 当たり塩水 25 g を超えていることが最も好ましい。

ポリマーが水性流体を吸収する速度は、本発明の重要な利点である。それは、

反応は、開始剤システムが効果的に働く任意の都合の良い温度で行う。従って、好ましいヒープテルヒドロペルオキシド/SO₂ システムでは、反応温度は、室温未満から90℃までの範囲の温度であることができる。好ましくは、反応は、室温以下で、好ましくは20℃で開始させて、断熱的に進行させる(55 - 65℃まで); 任意に、最終温度を75℃まで上昇させることができる。反応は、二酸化炭素のような還元剤を反応混合物中に吹込むことによって開始させる。

開始速度は、ポリマー特性を損なわずに効率的な重合へと導くような速度であるべきである。開始速度が過度に速いと、ポリマー鎖の長さが短くなり、ポリマー特性も劣ったものとなる。開始速度は、還元剤の流量を増加又は減少させることによって(それぞれ、開始速度を増加又は減少させる)調節することができる。好ましい流量は、用いられる反応剤システムの関数であり、従来の手段によって決めることができる。実施例に記載されている2リットル反応システムと、溶液中二酸化炭素の0.1%混合物を含む還元剤に関しては、適当な還元剤流量は、8 - 10 mL/分である。前記条件下における特に好ましい還元剤流量は、750 mL/分である。

重合反応が終わったら、不活性油相を除去し、乾燥させることによって、ポリマー生成物を回収する。次に、乾燥した完成品を、Dow Chemical Company によって製造されている例えば TORANOL (登録商標) 2070 ポリオールのような湿潤剤で、処理することができる。前記湿潤剤は、完成品上に残留している例えば疎水性不活性無機シリカ材料のような残留分散剤による悪影響を抑えるのに役立つ。好ましくは、乾燥ポリマービーズを、乾燥ビーズの重量を基準として、0.25 - 2重量%、更に好ましくは0.5 - 1.5重量%で混合する。更に好ましくは、乾燥ポリマーの重量を基準として、湿潤剤を1重量%供給する。

本発明の完成された吸水ポリマーの特性を知るために、圧力下での膨潤容量 (SCUP)、遠心容量、渦速度、膨潤時間、及び表面積を測定する。好ましいポリマーは、渦速度が遅く、膨潤時間が短く、SCUP と膨潤容量が大きいポリマーである。

圧力下での膨潤容量は、ポリマーのモジュラスと密接な関連がある。SCUP に

「渦速度」試験によって識別される。前記試験では、吸収ポリマー 2 g を0.9%塩水 50 ml に加えたときに、電磁攪拌によって容器中に発生した渦が消失するのに要する時間を秒単位で測定記録する。好ましい渦速度は、65秒未満であり、更に好ましくは40秒未満であり、より更に好ましくは20秒未満である。

ポリマーの膨潤速度は、以下の手順で測定する。乾燥ポリマーの微粉砕試料を30メッシュ (500 μ m) スクリーンでふるい分けし、50メッシュ (300 μ m) スクリーンで保持する。この材料の 1.0 g 部分を、秤量ポート中に入れる。ポートには、0.9%塩化ナトリウム塩水溶液 30.0 g をすばやく加える。膨潤時間は、試料が膨潤して塩水の表面上に連続したバリアーを形成するのに要する時間に等しい。好ましい膨潤時間は、1分未満であり、更に好ましくは35秒未満であり、より更に好ましくは25秒未満であり、最も好ましくは10秒未満である。

本発明のポリマーは、個人用医療用品の主要な吸収成分として用いることができる。一般的な前記個人用医療用品は、本発明ポリマーが不浸透性外部シートと多孔質内部シートとを一般的に含む複合構造に含まれていて、且つ一般的にセルロース繊維と混合された本発明ポリマーが該シートの間にサンドイッチされている使い捨ておむつである。

本発明ポリマーを用いることができる他の吸収構造としては、失禁用品 (incontinence devices)、生理用ナプキン、ペーパータオル、及び化粧紙がある。

以下、実施例を掲げて、本発明の生成物及び方法を説明するが、本発明を実施例の範囲に限定しようとするものではない。

実施例1 本発明のしわのある粒子の調製 (85%ナトリウム塩まで中和された、水性相中29%アクリル酸)

アクリル酸 116 g に、50%水酸化ナトリウム水溶液 100 g、メチレンビスアクリルアミド (水溶液中に溶解可能な架橋剤) 0.23 g、トリメチロールプロパントリアクリレート (油相に溶解可能な架橋剤) 0.48 g (400 ppm)、水 183 g、及び Dow Chemical Company の VERSENE 80 (登録

商標)キレート化剤 0.46g を加える。そのモノマー混合物を、25℃まで冷却して、2リットル反応槽中にある、Degussa, Inc. の AEROSIL (商標) R-972 疎水性ヒュームドシリカ 0.6g、分散助剤として重量比99:1のラウリルメタクリレートとアクリル酸とのコポリマー 0.32g、及び Exxon の ISO PAR (登録商標) M 消臭ケロセン 800g から成る混合物に加える。反応器は、250回転/分で回転する4枚羽根攪拌機を備えている。更に、70% t-ブチルヒドロペルオキシド (t-BHP) 0.089g を加える。その懸濁液を真空で30分間バージして、50℃まで加熱する。45℃において、200 - 1000 ml/分の流量で、真空下二酸化炭素の0.1重量%希釈流を懸濁液中に吹込むことによって重合を開始させる。反応温度は、断熱的に、55℃まで上昇する。重合が完了したら、反応混合物を75℃で1時間加熱する。濾過によって、ISOPAR 消臭ケロセンを除去し、本発明のポリマー生成物をオープンで乾燥させる。乾燥したら、任意の工程として、該ポリマーをメタノール中スラリーにして、Dow Chemical Company の VORANOL 2070 ポリオール溶剤 0.58g を加える。メタノールを50℃において真空ストリッピングによって除去する。本発明のしわのあるポリマー粒子は、表I及び図3の特徴を有する。

実施例2 - 4

実施例1と同じ重合を、他のアクリル酸モノマー濃度で行う。これらの実施例の処方表は表Iに記載してある。これらの本発明のしわのあるポリマー粒子は、表II及び図1、図2、及び図4のような特徴を有する。

図1 - 4参照。しわのあるポリマー粒子は、モノマー混合物中のアクリル酸の濃度の関数として示されている。図1(a)の倍率50倍の一對の顕微鏡写真は、2.4%初期アクリル酸モノマー混合物濃度のときの本発明のしわのあるポリマー粒子を示している。同じポリマー粒子が、固定され切断された状態で図1(b)に示されている。前記の図に関して考察すると、本発明ポリマー粒子のしわの程度及び該粒子の構造の内的複雑さは、モノマーの濃度が増加すると共に増大している、ことが分かる。

No.	(g/g)	(秒)	(秒)	(m^2/g)
1	20.5	9.4	9	0.32
2	28.5	18.2	21.3	0.45
3	25.4	10.3	11.7	0.28
4	15.5	18.9	20.1	0.32

比較実施例A

開始剤システムが従来のものである以外は、方法及び反応成分に関して実施例1の重合を繰り返す。この実験では、本発明のレッドックス開始剤システムの t-BHP 油相可溶性還元成分の代わりに、水溶性還元成分を用いている。従って、水性反応混合物を ISOPAR M 消臭ケロセン油相に加える前に、過硫酸ナトリウム 0.86g を水性反応混合物に加える。45℃で過硫酸塩によって重合が開始され、反応は55℃において2時間断熱的に進行することができる。更にその後で1時間75℃で加熱する。

比較実施例Aの方法によって製造された生成物は、図5に示されているように、實質的に球状であり、その断面は丸い。該球状ビーズに関する高速度は、145秒である。

表IIに示されている本発明の実施例1 - 4の生成物に関する高速度を、比較実施例Aのそれと比較すると、本発明の組成物は、9 - 21秒という有意にすぐれた吸収速度を達成している、ことが分かる。従って、本発明の生成物は、比較実施例Aに比べて、即ち従来の特性に比べて、7 - 16倍速い。

実施例5及び6

レッドックス開始剤システムの還元成分として、t-BHP の代わりに、2, 5-ジヒドロペルオキシ-2, 5-ジメチルヘキサンを用いる以外は、実施例1の方法を繰り返す。本発明のしわのあるポリマー粒子は、表IIIの特徴を有する。

表III

開始剤として2, 5-ジヒドロペルオキシ-2, 5-ジメチルヘキサン

表I

実施例 No.	%アクリル酸	アクリル酸 (g)	50% NaOH (g)	VERSETEX 80 キレート化剤 (g)
1	29	116	110	0.46
2	24	96	91	0.38
3	28	104	98	0.41
4	33	132	125	0.52

表I 続き

実施例 No.	1110-21X-71107:F (g)	1110-67002:2 (g)
1	0.23	0.46
2	0.19	0.38
3	0.21	0.41
4	0.26	0.52

表II

開始剤としてt-ブチルヒドロペルオキシドを用いている

本発明のしわのあるポリマー粒子

実施例 No.	%アクリル酸	30秒 SCUP (g/g)	5分 SCUP (g/g)	80分 SCUP (g/g)
1	29	8.5	20.6	22.5
2	24	7.4	22.9	25.8
3	28	8.3	25.3	28.9
4	33	4.1	14.4	17.2

表II 続き

実施例 遅心容量 渦速度 膨潤時間 表面積

を用いている本発明のしわのあるポリマー粒子

実施例 No.	30秒 SCUP (g/g)	5分 SCUP (g/g)	60分 SCUP (g/g)	30秒 膨潤 (秒)	5分 膨潤 (秒)	80分 膨潤 (秒)
5	7.4	15.5	15.9	18.7	22.0	25.3
6	3.8	13.4	14.4	17.7	20.0	21.7

実施例7 - 9

レッドックス開始剤システムの還元成分として、t-BHP の代わりに、クメンヒドロペルオキシドを用いる以外は、実施例1の方法を繰り返す。本発明のしわのあるポリマー粒子は、表IVの特徴を有する。

表IV

開始剤としてクメンヒドロペルオキシドを用いている

しわのあるポリマービーズ

試料 No.	30秒 SCUP (g/g)	5分 SCUP (g/g)	60分 SCUP (g/g)	30秒 膨潤 (秒)	5分 膨潤 (秒)	80分 膨潤 (秒)
7	8.1	25.3	26.8	25.3	32.0	33.5
8	5.5	25.2	27.8	27.0	41.0	34.5
9	3.2	19.9	26.1	28.4	64.0	62.9

実施例10 モノマー混合物中にグラフト可能なモノマーを含む本発明のポリマー粒子の調製(85.3%ナトリウム塩まで中和された、水性相中2.9%アクリル酸)

アクリル酸 116g に、水酸化ナトリウム 110g、ジエチレングリコールジアクリレート 0.93g、トリメチロールプロパントリアクリレート (TMP TA) 0.46g (4000 ppm)、AIRVOL (商標) 107 (ポリビニルアルコール) 5.0g を含む水 183g、及び VERSETEX 80 (登録商標) 0.46g を加える。そのモノマー混合物を、25℃まで冷却して、2リットル反応槽中にある、

AEROSIL (商標) R-972 疎水性ヒュームドシリカ 0.6 g、ラウリルメタクリレートとアクリル酸とのコポリマー 0.32 g、及び ISOPAR (登録商標) M 消臭ケロセン 800 g から成る混合物に加える。反応器は、250回転/分で回転する4枚羽根攪拌機を備えている。更に、70%*t*-ブチルヒドロペルオキシド 0.089 g を加える。その懸濁液を室温で30分間パージして、50℃まで加熱する。25℃において、窒素中二酸化炭素の希釈蒸気を懸濁液中に吹込むことによって重合を開始させる。反応温度は、断熱的に、55℃まで上昇する。重合が完了したら、反応混合物を75℃で1時間加熱する。濾過によって、ISOPAR 消臭ケロセンを除去し、本発明のポリマー生成物をオープンで乾燥させる。乾燥したら、任意の処理として、該ポリマーをメタノール中スラリーにして、そこに、VORANOL (登録商標) 2070 ポリオール阻潤剤 0.58 g を加える。メタノールは50℃において真空ストリッピングによって除去する。生成物は、粘度14秒を示す。

実施例11 本発明のしわのある粒子の調製(80%ナトリウム塩まで中和された、水性相中31.6%アクリル酸)

アクリル酸 126.4 g に、50%水酸化ナトリウム水溶液 112.26 g、トリメチロールプロパントリアクリレート(油相に溶解可能な架橋剤) 1.74 g (4000 ppm)、水 155.19 g、及び Dow Chemical Company の VERSENE 80 (登録商標) キレート剤 0.46 g を加える。そのモノマー混合物を、25℃まで冷却して、2リットル反応器中にある、Degussa, Inc. の AEROSIL (商標) R-972 疎水性ヒュームドシリカ 0.6 g、分散助剤として重量比99:1のラウリルメタクリレートとアクリル酸とのコポリマー 0.32 g、及び Exxon の ISOPAR (登録商標) M 消臭ケロセン 800 g から成る混合物に加える。反応器は、250回転/分で回転する4枚羽根攪拌機を備えている。更に、7%*t*-ブチルヒドロペルオキシド(*t*-BHP) 0.9 g を加える。その懸濁液を室温で30分間パージして、50℃まで加熱する。45℃において、750 mL/分の流量で、窒素中二酸化炭素の0.1重量%希釈流を懸濁液中に吹込むことによって重合を開始させる。反応温度は、断熱的に、55℃まで上昇する。

備えている。更に、7%*t*-ブチルヒドロペルオキシド 0.39 g を加える。その懸濁液を室温で30分間パージして、50℃まで加熱する。25℃において、窒素中二酸化炭素の希釈流を流量 750 mL/分 で懸濁液中に吹込むことによって重合を開始させる。反応温度は、断熱的に、55℃まで上昇する。重合が完了したら、反応混合物を75℃で1時間加熱する。濾過によって、ISOPAR M 消臭ケロセンを除去し、ポリマー生成物をオープンで乾燥させる。乾燥したら、任意の処理として、該ポリマーをメタノール中スラリーにし、そこに VORANOL 2070 ポリオール阻潤剤を、乾燥ポリマーの重量を基準として、1重量%加える。メタノールは50℃において真空ストリッピングによって除去する。

生成物の特性は、30秒 SCUP 3.6、5分 SCUP 10、60分 SCUP 27、遠心容量 31 g/g、及び粘度29秒である。

実施例14 モノマー混合物中にグラフト可能なモノマーを含む本発明のポリマー粒子の調製(75%ナトリウム塩まで中和された、水性相中35%アクリル酸)

実施例12と比較して、アクリル酸 140.0 g に、50%水酸化ナトリウム水溶液 116.57 g、水 95.01 g、トリメチロールプロパントリアクリレート 0.58 g、AIRVOL107 ポリビニルアルコールの15%溶液を 41.61 g、及び7%*t*-ブチルヒドロペルオキシド(*t*-BHP) 0.25 g を用いる以外は、実施例12の手順を繰り返す。更に、この実施例では、第二の架橋剤、即ちテトラエチレングリコールジアクリレートを用いていない。製造されたポリマーは、30秒 SCUP 2.1、5分 SCUP 22、60分 SCUP 24、遠心容量 22 g/g、及び粘度24秒を示す。

重合が完了したら、反応混合物を75℃で1時間加熱する。濾過によって、ISOPAR 消臭ケロセンを除去し、本発明のポリマー生成物をオープンで乾燥させる。乾燥したら、任意の工程として、該ポリマーをメタノール中スラリーにし、そこに、乾燥ポリマーの重量を基準として、Dow Chemical Company の VORANOL 2070 ポリオール阻潤剤を1重量%加える。メタノールを50℃において真空ストリッピングによって除去する。製造されたポリマーは、30秒 SCUP 5.2、5分 SCUP 7.5、60分 SCUP 23.4、遠心容量 32.3 g/g、及び粘度13.5秒を示す。

実施例12 本発明のしわのある粒子の調製(80%ナトリウム塩まで中和された、水性相中35%アクリル酸)

実施例10と比較して、アクリル酸 140.0 g に、50%水酸化ナトリウム水溶液 124.34 g、水 128.85 g、トリメチロールプロパントリアクリレート 0.193 g、及び7%*t*-ブチルヒドロペルオキシド(*t*-BHP) 0.5 g を用いる以外は、実施例10の手順を繰り返す。製造されたポリマーは、30秒 SCUP 11.6、5分 SCUP 24.7、60分 SCUP 26.3、遠心容量 24.6 g/g、及び粘度18.0秒を示す。

実施例13 モノマー混合物中にグラフト可能なモノマーを含む本発明のポリマー粒子の調製(75%ナトリウム塩まで中和された、水性相中27%アクリル酸)

アクリル酸 108 g に、50%水酸化ナトリウム水溶液 89.93 g、テトラエチレングリコールジアクリレート 0.54 g、トリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA) 4.64 g (43000 ppm)、Air Products の AIRVOL (商標) 107 ポリビニルアルコールの15%溶液を 32.1 g 含む水 184 g、及び VERSENE 80 0.46 g を加える。そのモノマー混合物を、25℃まで冷却して、それを、2リットル反応器中にある、Degussa, Inc. の AEROSIL R-972 疎水性ヒュームドシリカ 0.6 g、ラウリルメタクリレートとアクリル酸とのコポリマー 0.32 g、及び ISOPAR M 消臭ケロセン 800 g から成る混合物に加える。反応器は、250回転/分で回転する4枚羽根攪拌機を



Fig. 1(a)



Fig. 1(b)



Fig. 2(a)



Fig. 2(b)

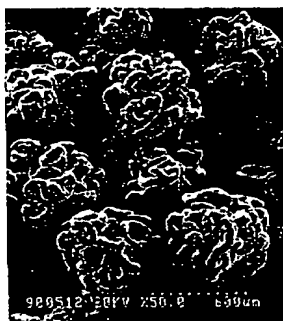


Fig. 4(a)



Fig. 4(b)



Fig. 3(a)



Fig. 3(b)

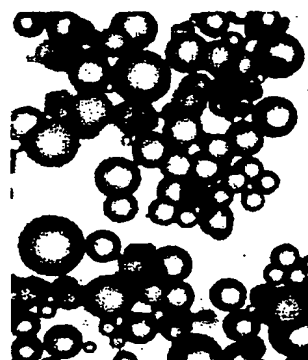


Fig. 5

平成 5 年 9 月 20 日

特許庁長官 麻 生 渡 殿

1. 特許出願の表示

PCT/US92/02273

2. 発明の名称

吸収速度の速い高度に有効な表面積を有するしわのある吸収剤粒子

3. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国ミシガン州48640, ミドランド,
アボット・ロード, ダウ・センター 2030
名 称 ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー

4. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206区
電 話 3270-6841-6646
氏 名 (2770) 弁理士 湯 浅 恭 三

5. 補正書の提出日

平成 5 年 6 月 16 日

6. 添付書類の目録

(1) 補正書の翻訳文 1通



酸のポリマー。

10. 該粒子が、75 μm を超える平均直径を有する請求項3記載のポリマー。

11. 65秒未満の吸収の満速度を有する請求項3記載のポリマー。

12. 遊離剤を更に含む請求項3記載のポリマー。

13. 該遊離剤がポリオールである請求項12記載のポリマー。

14. 以下の工程：即ち、

分散助剤を含む連続不活性有機液相中に、水溶性モノマー混合物を攪拌しながら懸濁させて、該連続相中に該モノマー混合物の液滴をつくる工程；

該懸濁液中に、レドックス開始剤ペアの酸化成分を加える工程、該酸化成分は該有機液相中において少なくとも部分的に可溶性である；及び

重合条件下、一定の速度で、該レドックスペアのうちの還元成分を該有機相中に添加して、請求項1 - 13のいずれかに記載のポリマーをつくる工程を含む流体吸収ポリマーを製造する方法。

15. 該モノマー液滴の直径が、少なくとも75 μm である請求項14記載の方法。

16. 該分散助剤が、モノマーの重量を基準として、0.5重量%の量のセルロースエーテルである請求項14記載の方法。

17. 該分散助剤が、2 - 5のHLB値を有する非イオン性界面活性組成物である請求項14記載の方法。

18. 該分散助剤が、疎水性シリカと、重量比がラウリルメタクリレート99重量部及びアクリル酸1重量部であるラウリルメタクリレート・アクリル酸コポリマーとの混合物である請求項14記載の方法。

19. 該モノマー混合物がアクリル酸及びそれらを架橋させるための架橋剤を含み、且つ該混合物が塩基性材料によって少なくとも部分的に中和される請求項14記載の方法。

20. 該架橋剤が、メチレン-ビス-アクリルアミド、ジエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、又はそれらの混合物である請求項19記載の方法。

1. 有機相中にエチレン系不飽和モノマー混合物の又はそれらの塩の液滴の懸濁混合物を含み、且つ該モノマー混合物が又はそれらの塩が又は該有機相が該有機相中に少なくとも部分的に可溶性の酸化成分を含み、且つ該水性流体吸収ポリマーが、各粒子が大きな表面積を有し且つ該各粒子表面が實質的に連続してはいるが、折り目、うね、隙間、及び溝を含む複数のしわを含んでいる独立ポリマー粒子を含む、水性流体吸収ポリマー。

2. 該ポリマー粒子が膨潤可能であり、その結果、該ポリマー粒子と接触する流体が、該流体を吸収するための該粒子表面積の實質的部分に対して効果的に暴露される請求項1記載のポリマー。

3. 該ポリマーが、水溶性エチレン系不飽和モノマー混合物の又はそれらの塩の混合物である請求項1記載のポリマー。

4. 該エチレン系不飽和モノマー混合物が、アミド、カルボン酸、カルボン酸エステル、ビニルアミン、又はそれらの塩あるいはそれらの混合物を含む請求項3記載のポリマー。

5. 該エチレン系不飽和モノマー混合物が、アクリル酸又はそれらの塩を10 - 50重量%含む請求項3記載のポリマー。

6. 該ポリマーが、ポリアクリル酸の架橋ポリマー、ポリアクリル酸ナトリウムの架橋ポリマー、又は該混合物のモノマーと共重合可能な二つ又はそれ以上のエチレン基を有する架橋用モノマーと架橋されたそれらのコポリマーの架橋ポリマーである請求項1 - 5のいずれかに記載のポリマー。

7. 該架橋用モノマーが、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、メチレンビスアクリルアミド、又はそれらの混合物である請求項6記載のポリマー。

8. 該モノマー混合物が、該モノマー混合物の少なくとも一つの他の成分とグラフト重合することができるモノマーを含む請求項3記載のポリマー。

9. 該グラフト重合可能なモノマーが、ポリビニルアルコールである請求項8記

21. 該酸化成分が、トープチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、又は2,5-ジヒドロペルオキシ-2,5-ジメチルヘキサノールであり、該還元成分が二酸化硫黄である請求項14記載の方法。

22. 生物学的流体を吸収するための製品において請求項1記載の流体吸収ポリマーを用いること。

23. 該製品が使い捨ておむつである請求項22記載の利用。

24. (a) 親水性繊維材料；及び

(b) 請求項1記載のポリマー

を含む吸収製品。

25. 該吸収製品が、更に、流体不浸透性最下層と流体浸透性最上層とを含み、且つ該吸収製品が、該最下層と該最上層との間で保持されている；

更に、該吸収製品が、該親水性繊維材料を20 - 98重量%、及び該ポリマーの任意のものを2 - 80重量%含むことを特徴とする

請求項24記載の吸収製品。

国際調査報告		International application No. PC 1/43702213
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(1) : C08F 218 U.S. CL. : 526/98 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELD OF SEARCH Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 526/98 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Extensive data have been searched during the international search (extent of data base and, where practicable, search terms used) USPTO AFS (computer polymerication, of soluble latex, surface area, particle size, absorption rate, viscosity, fold, ridge, version, chemical, metal, fracture, polymer, copolymer)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevance to claims No.
X	US, A, 4,665,963 (TRUBARDHOTU) 19 May 1987, entire document.	1-3
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* "A" is a reference to the prior art of the invention as it is known to the public at the time of filing the application. "X" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "Y" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "Z" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "1" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "2" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "3" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "4" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "5" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "6" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "7" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "8" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "9" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "10" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "11" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "12" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "13" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "14" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "15" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "16" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "17" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "18" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "19" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "20" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "21" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "22" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "23" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "24" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "25" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "26" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "27" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "28" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "29" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "30" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "31" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "32" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "33" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "34" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "35" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "36" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "37" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "38" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "39" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "40" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "41" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "42" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "43" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "44" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "45" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "46" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "47" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "48" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "49" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "50" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "51" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "52" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "53" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "54" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "55" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "56" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "57" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "58" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "59" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "60" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "61" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "62" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "63" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "64" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "65" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "66" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "67" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "68" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "69" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "70" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "71" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "72" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "73" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "74" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "75" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "76" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "77" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "78" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "79" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "80" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "81" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "82" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "83" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "84" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "85" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "86" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "87" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "88" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "89" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "90" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "91" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "92" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "93" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "94" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "95" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "96" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "97" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "98" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "99" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner. "100" is a reference to documents which are not prior art but which are of interest to the examiner.		
Date of the international search report		Date of mailing of the international search report
13 JULY 1992		14 AUG 1992
Name and mailing address of the ISA/		Authorized signatory
Examination of Patent and Trademark		FRANK STUMER
Box 101		Telephone No. (703) 298-3231
Fees paid, if any, for the international search report		
Form PCT/ISA/110 (Issued January 1992)		

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 F 220/18	M L Y	7242-4 J	
220/20	M M V	7242-4 J	
220/56	M N C	7242-4 J	

(72) 発明者 ウィルソン, ラリー・アール
 アメリカ合衆国ミシガン州48612, ビーバ
 ートン, マーティン・ロード 5267

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.